

Lixiviación de un concentrado calcopiritico de cobre en medio acido con presencia de iones cloruro

Leaching of a copper chalcopyrite concentrate in acid medium with presence of chloride ions

Patricio Navarro y Raisa Manzor
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
patricio.navarro@usach.cl

Resumen

Se estudió el comportamiento de la lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en presencia de iones cloruro con oxidantes combinados de sulfato férrico y sulfato cúprico en una solución ácida, con el fin de ver el efecto que produce el ion cloruro en la disolución de cobre. La lixiviación del concentrado se llevó a cabo mediante agitación con una solución lixivante compuesta por sulfato férrico, sulfato cúprico y cloruro de sodio, a pH constante; como producto de la lixiviación se generó cobre y azufre elemental. Las variables estudiadas son la concentración de ion cloruro, férrico y cúprico inicial. Se demostró que la disolución se logra a condiciones ambientales de temperatura a un potencial entre 450 a 480 mV/ENH.

Palabras Clave: Leaching, copper, iones cloruro, calcopirita.

Abstract

The behavior of the leaching of a copper chalcopyrite concentrate in the presence of chloride ions with combined oxidants of ferric sulfate and cupric sulfate in an acid solution was studied in order to see the effect of the chloride ion on the copper solution. The leaching of the concentrate was carried out by stirring with a leaching solution composed of ferric sulfate, cupric sulfate and sodium chloride at constant pH; Copper and elemental sulfur were generated as leaching product. The variables studied are the initial chloride, ferric and cupric ion concentration. It was demonstrated that the dissolution is achieved at ambient temperature conditions at a potential between 450 and 480 mV / ENH.

Keywords: Lixiviación, cobre, chloride ions, calcopyrite.

Introducción

El desarrollo de los procesos hidrometalúrgicos está siendo estimulado por: La necesidad de procesar minerales de baja ley (< 0.4 % Cu) y/o minerales complejos que contienen calcopirita que no pueden ser concentrados, la disminución general de las leyes de mineral, la explotación extensiva de óxido de baja ley y minerales sulfurados secundarios que pueden dejar grandes cantidades de minerales de calcopirita de baja ley (fuente rentable de cobre) y la escasez hídrica (en general, los minerales con mayor nivel de leyes requieren menos agua para el procesamiento y viceversa, con el agotamiento de los recursos, la explotación de minerales de baja ley va en aumento, lo que genera un aumento en la demanda de agua).

El acceso al agua en la zona norte de Chile se está transformando en un recurso cada vez más escaso, provocando que la utilización de agua de mar en minería esté siendo una opción cada vez más rentable e incluso, la única posibilidad factible técnica y económica para muchas faenas mineras. El uso de agua mar en el procesamiento de minerales ha ido en ascenso, con alternativas que consideran tanto la desalación como su uso directo sin tratamiento previo (Cochilco, 2012).

Lixiviación de minerales sulfurados

Los minerales sulfurados son, casi siempre, mezclas complejas de sulfuros de cobre y hierro, combinados con compuestos de otros metales.

La calcopirita es uno de los minerales sulfurados que tiene una estabilidad al ataque químico; y se recurre al uso de agentes oxidantes fuertes o una combinación de éstos.

Lixiviación con ion férrico en medio sulfato

En este sistema el ion férrico es el encargado de aceptar los electrones en la superficie del mineral con una cinética rápida y mantener un potencial redox relativamente alto donde la disolución electroquímica de calcopirita se ve favorecida termodinámicamente.

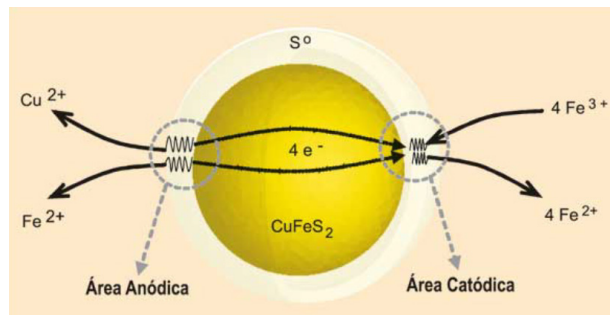
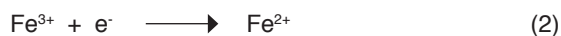
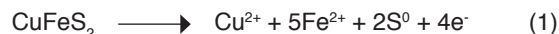


Figura 1: Lixiviación de calcopirita.

Semi-reacciones:



General:



Lixiviación medio cloruro

Las características del ion cloruro como buen lixiviante, son de interés para los investigadores en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados. El fuerte interés en los sistemas cloruro reside en (Waitling *et al.*, 2013):

- El aumento de la solubilidad de hierro y otros metales.
- La mejora en propiedades redox ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), ya que los iones cúprico y cuproso se estabilizan como cloro-complejos y el par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ contribuiría a las reacciones de oxidación.
- Una cinética más rápida de lixiviación de la calcopirita en comparación con el sistema sulfúrico-férrico.
- La generación de azufre elemental, más poroso.

Procedimiento experimental

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en reactores cubiertos para disminuir las pérdidas por evaporación y / o contaminación. El reactor se montó en un agitador-calefactor magnético.

Las pruebas de lixiviación se extendieron aproximadamente por 95 horas, en el transcurso se extrajeron siete muestras, las muestras fueron filtradas y enviadas a análisis químico.

La solución lixiviante (400mL) es preparada con los reactivos: NaCl, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en agua destilada. Se someten a lixiviación 15 g de concentrado.

El concentrado proveniente de la compañía minera AngloAmerican división El Soldado, está compuesto por las especies mineralógicas Calcopirita (80%), Bornita (6,88%) y Pirita (0,06%).

Resultados

Disolución de cobre con ion férrico en medio sulfato.

En la Figura 2 se observa una importante disolución de cobre a tiempos cortos, para luego de caer la velocidad y finalmente hacerse el porcentaje de disolución asintótico.

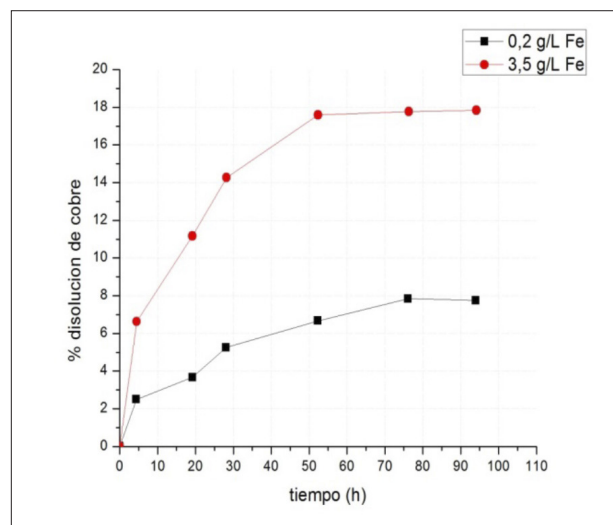


Figura 2: Sistema lixiviación en medio sulfato. Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu+2, 0 g/L Cl⁻, pH: 2,1.

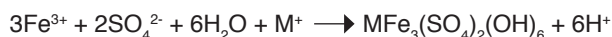
El aumento de la concentración de ion férrico, produce un aumento en la velocidad de disolución.

A tiempos mayores la disolución del cobre se hace extremadamente lenta. Las posibles causas de esta pasivación de la reacción de lixiviación pueden ser:

- Oxidación del ion ferroso con oxígeno, proceso lento entre otras cosas producto de la baja solubilidad que presenta el oxígeno en agua.



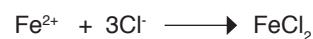
- Formación de capas pasivas de fases estables, las cuales forman una película protectora en la superficie del mineral, que puede estar formada por:
 - Una densa capa de azufre elemental, poco poroso.
 - Formación de calcopirita no estequiométrica. ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$)
 - Formación de precipitados de hierro de tipo jarosita.



La capa de pasivación dificulta la difusión del ion férrico, el espesor de esta aumenta en el transcurso de la lixiviación, ocasionando que la superficie de reacción este cada vez más alejada de la superficie de la partícula; entonces los reactivos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula. Por otra parte esta capa es no conductora, lo que obliga al transporte de Fe^{3+} a través de ella.

Efecto de la concentración de ion cloruro

De acuerdo a la Figura 3 se observa una importante velocidad de disolución en un corto periodo de tiempo, luego esta velocidad decae. La curva sin Cl⁻ se vuelve asintótica en cambio las curvas con presencia de ion cloruro siguen con una velocidad constante. Se puede deber a que el ion cloruro provoca un cambio en el sistema, los iones Cu^+ y Cu^{2+} son especies termodinámicamente estables, y tanto los iones de hierro y de cobre pueden formar complejos con iones cloruro los cuales pueden actuar como agentes oxidantes, la concentración de ion cloruro afecta positivamente la velocidad de disolución de cobre (Waitling *et al.*, 2014).



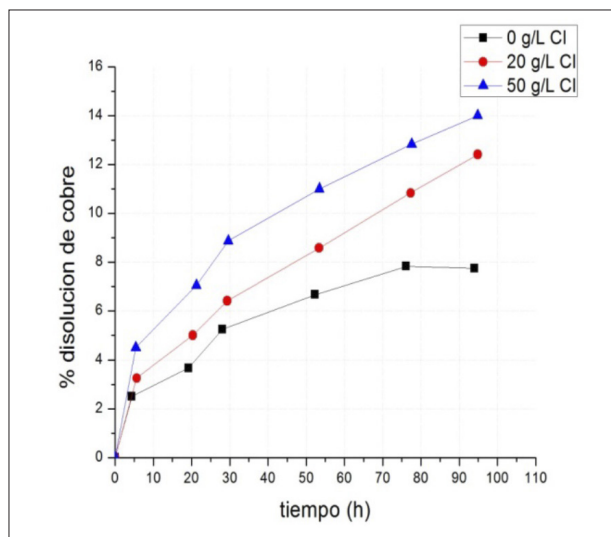


Figura 3: Efecto de la concentración de ion cloruro Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 0,2 g/L Fe³⁺, pH: 2,1.

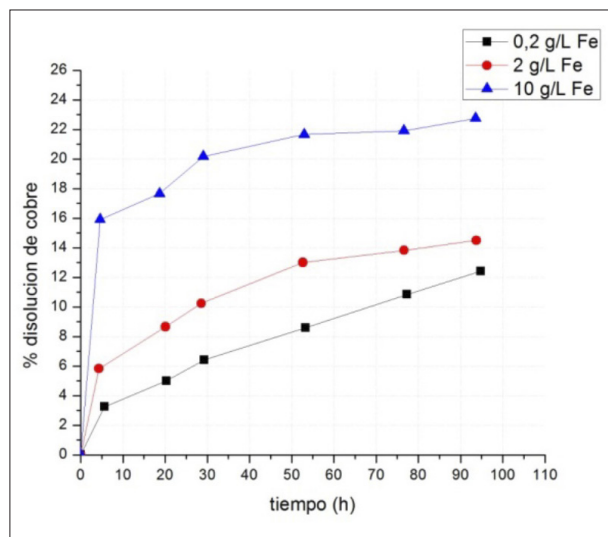


Figura 4: Efecto de la concentración del ion Fe³⁺ Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 20 g/L Cl⁻, pH: 2,1

La lixiviación de la calcopirita podría ser catalizada por ion cúprico y férrico según las siguientes reacciones:



La mayor recuperación con iones cloruros, puede ser atribuida a un cambio en la morfología de la capa de productos, ya que el azufre formado podría ser más poroso o cristalino, favoreciendo así la difusión de los reactivos a través de la capa formada.

Efecto de la concentración del ion Fe³⁺

Al producir un aumento en la concentración del ion férrico, se provoca un alza en la recuperación.

De acuerdo a la Figura 4, el comportamiento de las curvas de disolución es similar a concentraciones bajas de Fe³⁺ (0,2 y 2 g/L), estas son crecientes, presentan una velocidad de disolución rápida al inicio y disminuye parcialmente a lo largo del tiempo, estas curvas no presentan una pasivación fuerte.

En curvas con una alta concentración de Fe³⁺ (10 g/L), se presenta una velocidad de disolución alta en un comienzo, luego la disolución de cobre disminuye de manera rápida hasta prácticamente su detención, el Fe³⁺ tiende a desaparecer de la solución, lo que explicaría el descenso de la disolución de cobre ya que el Fe³⁺ es uno de los grandes responsables de las reacciones de lixiviación.

A concentraciones bajas de ion cloruro, un aumento en la concentración del Fe³⁺ beneficiaría velocidad de disolución, mientras que a altas concentraciones esta velocidad se ve afectada negativamente.

Al comparar el efecto de la concentración de Fe³⁺ en medio sulfato con y sin presencia de Cl⁻, en ambos casos se aprecia que el Fe³⁺ tiene un efecto positivo sobre la recuperación, éste es de mayor magnitud en medio sulfato. Presumiendo que el Cl⁻ inhibiría levemente el efecto que produce la concentración de Fe³⁺, pese a esto el cambio que produce el Cl⁻ en el sistema es positivo, lo que permite obtener mayores recuperaciones en comparación con el sistema sin Cl⁻.

Efecto del ion cúprico

La presencia de una concentración inicial de ion cúprico es importante para lograr que actúe el par redox el $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ en el sistema.

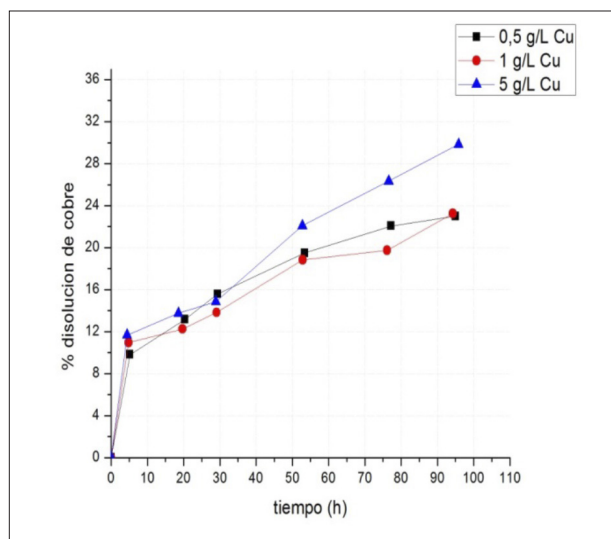
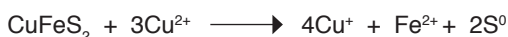


Figura 5: Efecto del ion cúprico. Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 50 g/L Cl^- , 3,5 g/L Fe^{3+} , pH: 2,1

De acuerdo a la Figura 5, la concentración de iones cúpricos no afecta la lixiviación de la calcopirita, a bajas concentraciones de ion cúprico inicial.

Un aumento en la concentración (5 g/L) produce un efecto positivo sobre la recuperación.

pH- Potencial

Se observa una clara dependencia entre el pH y potencial, estos se comportan de igual modo pero de manera inversa.

El comportamiento que presentan las curvas de potenciales y pH de las pruebas de lixiviación, presentan potenciales entre 450-480 mV /ENH. Con un límite superior 490 mV /ENH, luego de ese valor se favorece la precipitación del ion Fe^{3+} .

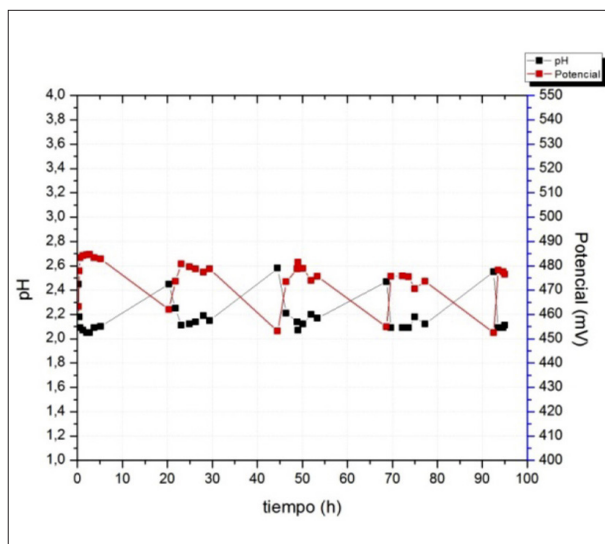
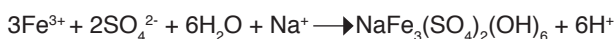


Figura 6: Variación pH-potencial respecto al tiempo, Prueba de lixiviación a 50 g/L Cl^- y 3,5 g/L Fe^{3+}

En las pruebas donde se produjo precipitación el pH bajó, esta baja es producida por el ácido que genera la reacción de la jarosita (Manzor, 2014).



Conclusión

La presencia de iones cloruros tiene un efecto positivo sobre la lixiviación de la calcopirita con iones férricos. La concentración de ion cloruro está relacionado con la disolución de cobre y que una alta concentración no es necesaria.

La concentración de ion férrico afecta positivamente a la recuperación de cobre con concentraciones de ion cloruro de 20 g/L y 50 g/L de Cl^- , aumenta la velocidad de disolución con bajas concentraciones de ion férrico. Con altas concentraciones el efecto es despreciable y el hierro precipita impidiendo la recuperación.

La concentración de ion cúprico inicial afecta positivamente la recuperación de cobre, solo en concentraciones mayores a 1 g/L de Cu^{2+} .

El rango de potencial de la lixiviación es de 450-480mV y potenciales superiores a 490mV favorecen la precipitación del ion Fe^{3+} .

Referencias

Cochilco (Comisión chilena del cobre). 2012. Actualización de la información sobre el consumo de agua en la minería del cobre. Chile.

Manzor RL. 2014. Lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en medio ácido con presencia de iones cloruros. Tesis Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

Watling H. 2013. Chalcopirite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. Hydrometallurgy 163-180.

Watling H. 2014. Chalcopirite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. Hydrometallurgy 96-110.